3333

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. August 2004 (05.08.2004)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/065499 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C08K 3/22, 3/36, 9/06

C09D 5/03,

PCT/AT2004/000011 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Januar 2004 (16.01.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: A 97/2003

24. Januar 2003 (24.01.2003)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TIGERWERK LACK- UND FARBENFAB-RIK GMBH & CO. KG [AT/AT]; Negrellistrasse 36, A-4600 Wels (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REICH, Gerhard [AT/AT]; Herderstrasse 29, A-4600 Wels (AT).

(74) Anwälte: BARGER, Werner usw.; Mahlerstrasse 9, A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, **ZW**.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYNTHETIC BINDING AGENT FOR PRODUCING POWDER PAINTS, POWDER PAINTS CONTAINING THIS ✓ AGENT, AND COATS AND COATINGS PRODUCED THEREWITH

(54) Bezeichnung: KUNSTSTOFFBINDEMITTEL ZUR HERSTELLUNG VON PULVERLACKEN, DIESES ENTHALTENDE PULVERLACKE UND DAMIT HERGESTELLTE ÜBERZÜGE UND BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a synthetic binding agent for producing powder paints, which is mixed with pyrogenic oxides of silicon, aluminum or of titanium, preferably pyrogenic silicic acid, or mixtures thereof with primary particle sizes ranging from 5 to 65 nm. The invention also relates to powder paints containing said synthetic binding agent and to coats and coatings produced therewith.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, das mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans, vorzugsweise pyrogener Kieselsäure, oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrössen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist, dieses enthaltende Pulverlacke und damit hergestellte Überzüge und Beschichtungen.



10/542688 **JC12 Rec'd PCT/PTC** 19 JUL 2005

PCT/AT2004/000011

WO 2004/065499

1

Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, dieses enthaltende Pulverlacke und damit hergestellte Überzüge und Beschichtungen

5

Die Erfindung betrifft ein Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, diese enthaltende Pulverlacke und damit hergestellte Überzüge und Beschichtungen.

Pulverlacke sind seit langem als Beschichtungsmittel hoch geschätzt. Vor allem das Fehlen von Lösungsmitteln ist ökologisch wie ökonomisch höchst vorteilhaft.

Nach gängiger Praxis werden Kunststoffbindemittel, welche zusammen das Potential zu einer nachfolgenden Härtungsreaktion unter Wärmezufuhr oder Bestrahlung aufweisen, gemeinsam mit optional weiteren Stoffen wie Pigmenten, Füllstoffen und Additiven in feinteiliger Form innig gemischt und anschließend in einem Extruder unter Erwärmung zu einer homogenen plastischen Masse vermischt. Diese Masse wird abgekühlt, gebrochen, gemahlen und gesiebt und stellt dann den Pulverlack dar.

Eine Besonderheit bei der Herstellung von Pulverlacken nach diesem zumeist benutzten Extrusionsverfahren ist der Umstand, dass dieses Verfahren ein kontinuierliches ist, bei welchem die zuvor als Batch innig vorvermengte Trockenmischung, die aber an dieser Stelle noch ein Diskontinuum darstellt, nach dem Durchlauf durch den Extruder idealerweise eine durch und durch perfekt homogene Masse darstellen soll.

25

Dass die obige Forderung nach vollkommener Homogenität im Widerstreit zum Wunsch nach höchstmöglicher Wirtschaftlichkeit des Verfahrens steht, liegt auf der Hand. Dennoch ist es – da unvermeidlich - Stand der Technik, dass manche Pulverlackformulierung nach einer ersten Extrusion wegen technischer und/oder ästhetischer Mängel nach entsprechender Vorzerkleinerung des Erstextrudats ein weiteres Mal über den Extruder muss. Die Mehrfachextrusion weist neben den wirtschaftlichen auch technische Nachteile auf. Die Gefahr einer unbeabsichtigten Kontamination der Pulverlackmasse durch formulierungsfremde Bestandteile – erkennbar beispielsweise an

2

Kratern - wächst mit dem Ausmaß der erforderlichen Prozessschritte. Daneben besteht bei hitzehärtenden Formulierungen die Möglichkeit einer partiellen Vorreaktion während des Extrusionsschrittes. Mehrfache Extrusion kann in solchen Fällen natürlich zu einer vermehrten Vorreaktion der Bindemittelpartner führen, was sich – neben erschwerter Vermahlbarkeit - als Qualitätsminderung darstellt. Üblicherweise sind Eigenschaften wie der Verlauf der Pulverlacke und ihre Fähigkeit zur Benetzung des Untergrundes reduziert. Geht man davon aus, dass Schwierigkeiten, in nur einem Extrusionsschritt der Pulverlackmassen zu technisch und ästhetisch völlig zufrieden stellenden Pulverlacken zu gelangen, unter anderem mit einer möglicherweise zu geringen Systemviskosität der Mischung im Extruder in Zusammenhang stehen, bietet sich zur Anhebung der Systemviskosität die Mitverwendung von feinstteiligen Füllstoffen auf der Basis der pyrogenen Oxide des Siliziums, aber auch Aluminiums oder auch Titans mit Teilchengrößen weit unter dem μm-Bereich.

Beispiele für hier in Rede stehenden Kunststoffbindemittel sind Kunstharze wie Polyester-, Poly(meth)acrylat-, Epoxidharze oder Mischungen hiervon und – üblicher Weise als Härter bezeichnete – Kunststoffbindemittel wie ß-Hydroxyalkylamide, Triglycidylisocyanat, Diglycidylterephthalat, Triglycidyltrimellitat, Isocyanataddukte oder Mischungen hiervon. Unter den zur Herstellung von Pulverlacken verwendeten Kunstharzbindemitteln spielt die Klasse der Polyester auf Grund ihres ausgewogenen Eigenschaftsprofils und der daraus resultierenden breiten Anwendbarkeit eine besondere Rolle.

Unter der Bezeichnung "pyrogene Oxide" werden hochdisperse Oxide zusammengefasst, die durch Flammenhydrolyse hergestellt werden und als solche hydrophil sind. Daneben gibt es auch Versionen, welche durch eine mehr oder weniger umfassende nachträgliche chemische Umsetzung ihrer oberflächlichen Hydroxylgruppen mit Organosiliziumverbindungen einen mehr oder weniger ausgeprägten hydrophoben. Charakter aufweisen.

30

Die größte Breite an technischen Anwendungen weist pyrogene Kieselsäure auf, sie wird – mehr als die anderen pyrogenen Oxide - in zahlreichen unterschiedlichen Feinheiten

3

(durchschnittliche Partikelgrößen der verschiedenen Typen von ca. 7 - 40 nm) angeboten und ist als solche hydrophil.

Die Mitverwendung solcher pyrogener Oxide in Pulverlackformulierungen ist Stand der Technik und wird aus vielerlei Gründen vorgenommen; zu nennen sind hier insbesondere die Verminderung einer allfälligen Ablaufneigung der Lacke beim Einbrennen oder die Verbesserung ihres Deckvermögens auf Kanten. Daneben stellen sie Füllstoffe mit besonders ausgeprägter Verstärkerwirkung dar. Diese hochdispersen Stoffe werden der Trockenmischung der Pulverlackrohstoffe als Additiv, also in geringer Menge, zugesetzt und nach dem Mischprozess durch anschließende Extrusion in die Masse eingearbeitet.

Entsprechende Versuche, einer nach nur einmaliger Extrusion zahlreiche Krater aufweisenden Pulverlackformulierung durch Zusatz von 0,75 % Aerosil® 200 (durch Flammenhydrolyse hergestellte, hochdisperse "pyrogene" Kieselsäure von über 99,8 % SiO₂-Gehalt) – bezogen auf die Formulierung des Pulverlackes – zu perfektem Aussehen zu verhelfen, brachten bezüglich der zu beobachtenden Krater eine deutliche Verbesserung. Andererseits war festzustellen, dass die Oberfläche des Pulverlackes nunmehr andere Störungen aufwies: eine leichte Kräuselung, die dem Auge primär als geringerer Glanz erscheint, wie auch ein merklich schlechterer Verlauf. Diese Mängel ließen sich durch eine nochmalige Extrusion weitgehend eliminieren, doch ist die wiederholte Extrusion, wie zuvor ausgeführt, nicht wünschenswert.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Möglichkeit zu schaffen, die es gestattet, Pulverlacke ohne technische oder ästhetische Mängel mittels eines einzigen Extrusionsschrittes der zugrunde liegenden Trockenmischung bereitzustellen.

Die Lösung der Aufgabe besteht in überraschender Weise erfindungsgemäß darin, dass das Kunststoffbindemittel mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist. Ein solches Kunststoffbindemittel wird dann zur Herstellung von Pulverlacken eingesetzt. Das (die) dem Kunststoffbindemittel zugesetzte(n) pyrogene(n) Oxid(e) haben einerseits eine Verstärkerwirkung für das Kunststoffbindemittel und führen zu einer Steigerung der Viskosität des Kunststoffbindemittels. Anderseits bringt das vor seinem Einsatz zur

4

Pulverlackherstellung mit pyrogenen Oxiden bereits versetzte Kunststoffbindemittel eine wesentlich verbesserte Verteilung von pyrogenen Oxiden im fertigen Pulverlack, als sie beim Zusetzen erst in den Trockenansatz eines Pulverlackes zu erzielen wäre.

5 Dieses Faktum ist deshalb überraschend, weil aufgrund von Herstellerangaben die Verwendung von Geräten mit hoher Scherrate (hochtourige Dissolver etwa) zur Dispergierung von Aerosil® - und sinngemäß auch für Aluminiumoxid C sowie Titandioxid P - in flüssigen Medien nötig ist, um diese feinstteiligen Stoffe so zu dispergieren, dass ihr technisches Potential ausgeschöpft werden kann, wobei in den anwendungstechnischen Hinweisen auch Details wie die Ausführung Dissolverscheibe, ihre Umfanggeschwindigkeit, die Massetemperatur sowie die optionale Verwendung von Ultraschall behandelt werden (siehe dazu beispielsweise: Technical Bulletin Aerosil® No. 54, Degussa AG, Frankfurt, Deutschland, "Aerosil® for Unsaturated Polyester Resins and Vinyl Ester Resins"). Überraschend auch deshalb, da ganz offenkundig der Halbmondrührer einer Laborapparatur zur Herstellung von Polyesterharzen im kg-Maßstab mit einer Drehzahl von lediglich ca. 60 – 100 min ⁻¹ in Versuchen einer zugesetzten Aerosilmenge von 1% zu einer ungleich besseren Verteilung im finalen Pulverlack verhilft, als sie durch Zugabe einer äqivalenten Menge in der nicht erfindungsgemäßen, sondern dem Stand der Technik entsprechenden Weise, nämlich direkt in den Rohansatz des Pulverlackes, erreicht werden kann. Diese Tatsachen sind auch aus den nachfolgenden Beispielen erkennbar.

Überraschend ist weiterhin, dass ein aus dem erfindungsgemäßen Harz hergestellter Pulverlack nicht nur hinsichtlich seines Aussehens Vorteile gegenüber einem konventionell erzeugten zeigt, sondern diesen darüber hinaus auch in technischer Hinsicht noch übertrifft. Der so genannte "Wasserfleckentest" (er ist Bestandteil der Qualitätsvorgaben der "Gütegemeinschaft für Stückbeschichtung", e.V.), bei welchem pulverbeschichtete Prüfbleche mit wässrig befeuchtetem Filtrierpapier unter Verschluss 4 Stunden lang bei 60°C gehalten werden, um anschließend das Ausmaß einer unerwünschten resultierenden Aufhellung zu untersuchen, zeigt beispielsweise klare Vorteile für jenen Pulverlack, der aus dem erfindungsgemäßen Harz hergestellt wurde. Daneben sind Qualitätsmerkmale wie Flexibilität der Lackschichten (geprüft im reverse impact test) oder auch ihre Beständigkeit gegen Schnellbewitterung (durchgeführt mit den

WO 2004/065499

UVB-313 Fluoreszenzlampen im Accelerated Weathering Tester der Fa. Q-Panel Comp.) den auf nicht erfindungsgemäße Weise hergestellten Pulverlacken zumindest ebenbürtig.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn gemäß der Erfindung das Kunststoffbindemittel mit pyrogener Kieselsäure versetzt ist. Erfindungsgemäß können die pyrogenen Oxide oberflächenbehandelt sein. Bevorzugter Weise ist es gemäß eines weiteren Merkmales der Erfindung, dass die Primärteilchengrößen des (der) pyrogenen Zusatzstoffe(s) zwischen 7 und 40 nm betragen.

Ferner besteht die Erfindung darin, dass der (die) pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,05 bis 10 %, vorzugsweise 0,25 bis 2,5, insbesondere 1 %, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind). Die vorteilhafter Weise einzusetzende Menge an pyrogenen Oxiden hängt u.a. von der Art, der Teilchengröße sowie der chemischen Oberflächenbeschaffenheit der pyrogenen Zusatzstoffe ab.

15

Die Erfindung betrifft auch einen Pulverlack bestehend aus einem Kunststoffbindemittel, Additiven und gegebenenfalls Pigmenten und Füllstoffen, der dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffbindemittel mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist. Die Erfindung umfasst auch einen Überzug oder eine Beschichtung bestehend aus einem solchen Pulverlack.

Das Wesen der Erfindung wird – ohne die Erfindung damit einzuschränken – an Hand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht.

25

Vergleichbeispiel – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz (Ḥarz 1) nicht erfindungsgemäß:

In einem 2-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer mit halbmondförmigem Rührblatt, Temperaturfühler, partieller Rückflußkolonne, Destillationsbrücke und Inertgaseinleitung (Stickstoff) werden 552,05 g 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 3,10 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 20 g Wasser und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Unter Rühren werden dann 702,77 g

Terephthalsäure sowie 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Snhaltigen Katalysators zugesetzt und die Massetemperatur schrittweise auf 240°C erhöht. Die Reaktion wird bei dieser Temperatur fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht und die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes < 10 mg KOH / g Polyesterharz ist.

Anschließend werden 207,68 g Isophthalsäure und 29,23 g Adipinsäure zugesetzt und die Veresterung bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl (etwa 33) fortgesetzt, wobei die Reaktion zuletzt durch die Anwendung von Vakuum, etwa 100 mbar, unterstützt wurde. Das fertige Harz 1 wies letztlich folgende Kennzahlen auf: SZ 33,4, OHZ 3,4.

Beispiel – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz (Harz 2) erfindungsgemäß:

Zum Ansatz der obigen ersten Reaktionsstufe, bestehend aus 2,2-Dimethylpropandiol 1,3,

Ethylenglykol, Terephthalsäure und Sn-haltigem Katalysator, werden 13,19 g Aerosil®

200 hinzugefügt und das Ganze in analoger Weise wie zuvor zu einem hydroxyfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Anschließend werden in analoger Weise wie oben Isophthalsäure und Adipinsäure zugesetzt und wie zuvor die Veresterung bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl (etwa 33) fortgesetzt. Das fertige Harz 2 wies letztlich folgende Kennzahlen auf: SZ 33,0, OHZ 3,7.

Unter Verwendung dieser zuvor auf eine Korngröße von < 2 mm zerkleinerten Polyesterharze wurden nach folgender Prüfrezeptur grüne Pulverlacke hergestellt:

ROHSTOFFE	PULVERLACK A	PULVERLACK B	PULVERLACK	
	Nicht	Nicht	c	
	erfindungsgemäß	erfindungsgemäß	erfindungsgemäß	
Harz 1	380	380		
Harz 2			383,8	
Primid XL 552	20	20	20	

7

Byk 365	5	5	5
Benzoin	1	1	1
Heucodur Yellow G 9239	7,76	7,76	7,76
Bayferrox 130 B	1,23	1,23	1,23
Heliogen Green L 8731	8,44	8,44	8,44
Titan 2310	1,1	1,1	1,1
Portaryte B 10	74,5	74,5	74,5
Aerosil 200		3,8	

Herstellung der Pulverlacke:

Die Rohstoffe der einzelnen Formulierungen wurden innig vorgemischt und anschließend über einen Extruder der Type Prism TSC 16 PC, Schneckenlänge = 24-facher Schneckendurchmesser, extrudiert (Temperierung der Heizzonen in Richtung des Materialflusses: 110, 120 und 130°C, Drehzahl 400 min ⁻¹). Die gekühlten Extrudate wurden gebrochen, auf einer Sichtermühle gemahlen und mit einer Kornobergrenze von 100 μm abgesiebt. Anschließend wurden die Pulverlacke mit einer Schichtdicke von ca. 80 μm (fertiger Lackfilm) auf chromatierte Aluminiumbleche von 0,7 mm Dicke appliziert und 10 Minuten bei 200°C im Umluftofen eingebrannt.

Bewertung der Pulverbeschichtungen, visuell:

Pulverlack A (nicht erfindungsgemäß)	zahlreiche Krater, sehr guter Glanz, Verlauf
	7 nach PCI-Standard
Pulverlack B (nicht erfindungsgemäß)	kaum Krater, leichte Kräuselung (reduzierter
	Glanz), Verlauf 6 nach PCI-Standard
Pulverlack C (erfindungsgemäß)	keine Krater, sehr guter Glanz, Verlauf 8
·	nach PCI-Standard

Bewertung der Pulverbeschichtungen, technisch ("Wasserfleckentest"):

Pulverlack A (nicht erfindungsgemäß)	Wahrnehmbare Aufhellung
Pulverlack B (nicht erfindungsgemäß)	Wahrnehmbare Aufhellung, gegenüber
•	Pulverlack A geringfügig vermindert
Pulverlack C (erfindungsgemäß)	Aufhellung nahezu nicht wahrnehmbar

Der Pulverlack C aus Harz 2 (erfindungsgemäß) zeigt sich den Pulverlacken A und B aus Harz 1 klar überlegen, was den technischen Wert der Erfindung unter Beweis stellt.

WO 2004/065499

Patentansprüche:

5

- 1. Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, dadurch gekennzeichnet, dass es mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist.
- 10 2. Kunststoffbindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mit pyrogener Kieselsäure versetzt ist.
 - 3. Kunststoffbindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die pyrogenen Oxide oberflächenbehandelt sind.

15

30

- Kunststoffbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärteilchengrößen des (der) pyrogenen Zusatzstoffe(s) zwischen 7 und 40 nm betragen.
- 5. Kunststoffbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der (die) pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,05 bis 10 % bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind).
- Kunststoffbindemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der (die)
 pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,25 bis 2,5 %, vorzugsweise 1 %,
 bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind).
 - 7. Pulverlack bestehend aus einem Kunststoffbindemittel, Additiven und gegebenenfalls Pigmenten und Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kunststoffbindemittel mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist.
 - 8. Überzug oder Beschichtung bestehend aus einem Pulverlack nach Anspruch 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interional Application No PCT/AT2004/000011

	•	PCT/AT2002	1,000011
a. classif IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C09D5/03 C08K3/22 C08K3/36	C08K9/06	
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	tion and tPC	
	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification CO9D CO8K CO8G CO8F	n symbo l s)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	uch documents are included in the fields se	arched
	ata base consulted during the international search (name of data bas ternal, WPI Data	se and, where practical, search terms used	
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to daim No.
X	DE 195 00 377 A (CHEIL SYNTHETICS 7 September 1995 (1995-09-07) abstract page 2, lines 38-42,67,68; exampl		1,4,5
X	WO 81/01857 A (POLYMER CORP) 9 July 1981 (1981-07-09) page 2, last paragraph; claims; e	1-8	
X	US 5 049 596 A (FUJIMOTO YOSHIHISA ET AL) 17 September 1991 (1991-09-17) column 3, line 47 - column 4, line 2		1–8
X,P	EP 1 359 173 A (DAINIPPON INK & C 5 November 2003 (2003-11-05) abstract page 3, lines 3-11 paragraph '0017!	CHEMICALS)	1,2,7,8
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
"A" docum consi "E" earlier filing "L" docum which clatic "O" docum other	ategories of cited documents: nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"T" later document published after the into or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot hove an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvict in the art. "&" document member of the same patent	the application but early underlying the claimed invention it be considered to occument is taken alone claimed invention eventive step when the ore other such docupus to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL. – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Girard, Y	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/AT2004/000011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19500377 A	07-09-1995	DE 19500377 JP 8027286 US 5475046	A 30-01-1996
WO 8101857 A	09-07-1981	EP 0042852 WO 8101857	
US 5049596 A	17-09-1991	JP 2113700 JP 7100766 JP 64001771 CA 1325299 KR 9608475	B 01-11-1995 A 06-01-1989 C 14-12-1993
EP 1359173 A	05-11-2003	EP 1359173 JP 2003327898	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A. KLASSIF IPK 7	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C0905/03 C08K3/22 C08K3/36	C08K9/06	
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	fikation und der IPK	
	CHIERTE GEBIETE er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	1	
IPK 7	CO9D CO8K CO8G CO8F	,	
Recherchier	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	ell diese unter die recherchlerten Gebiete	fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
EPO-Int	ternal, WPI Data		·
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	DE 195 00 377 A (CHEIL SYNTHETICS 7. September 1995 (1995-09-07) Zusammenfassung Seite 2, Zeilen 38-42,67,68; Beisp		1,4,5
х	WO 81/01857 A (POLYMER CORP) 9. Juli 1981 (1981-07-09) Seite 2, letzter Absatz; Ansprüche; Beispiel IV		1-8
х	US 5 049 596 A (FUJIMOTO YOSHIHIS) 17. September 1991 (1991-09-17) Spalte 3, Zeile 47 - Spalte 4, Ze		1–8
X,P	P EP 1 359 173 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 5. November 2003 (2003-11-05) Zusammenfassung Seite 3, Zeilen 3-11 Absatz '0017!		1,2,7,8
	i tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamille	
Besonder A' Veröffe aber i E' älteres Anme "L" Veröffe schel ander soll o	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das iedoch erst am oder nach dem internationalen	T' Spätere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kolliciert, sondem nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betr veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mit	il worden ist und mit der in zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet
"O" Veröff eine i	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann & Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	n Verbindung gebracht wird und n naheliegend ist n Patentfamilie ist
Datum des	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Ro	echerchenberichts
1	13. Mai 2004	25/05/2004	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bedlensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Girard, Y	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichtungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Interionales Aktenzeichen PCT/AT2004/000011

lm Recherchenberich ngeführtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19500377	A	07-09-1995	DE JP US	19500377 A1 8027286 A 5475046 A	07-09-1995 30-01-1996 12-12-1995
WO 8101857	A	09-07-1981	EP WO	0042852 A1 8101857 A1	
US 5049596	A	17-09-1991	JP JP JP CA KR	2113700 C 7100766 B 64001771 A 1325299 C 9608475 B1	06-12-1996 01-11-1995 06-01-1989 14-12-1993 26-06-1996
EP 1359173	Α	05-11-2003	EP JP	1359173 A1 2003327898 A	05-11-2003